

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08329937 A**

(43) Date of publication of application: **13.12.96**

(51) Int. Cl

H01M 4/32

H01M 4/52

H01M 10/30

(21) Application number: **07135367**

(22) Date of filing: **01.06.95**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **OTA KAZUHIRO
MATSDA HIROMU
HAYASHI SEI
OKADA YUKIHIRO
TOYOGUCHI YOSHINORI**

(54) **NICKEL POSITIVE ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND NICKEL HYDROGEN STORAGE BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a nickel positive electrode for an alkaline storage battery with high utilization factor even at high temperature by containing powder of a compound of Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, or Y having a specified particle size in an active material mixture whose main component is nickel oxide.

CONSTITUTION: In a nickel paste positive electrode comprising an active material mixture whose main component is nickel oxide and a conductive supporting body, powder of a compound of Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, or Y is contained in the active material mixture. The average particle size of the compound powder is made 1/2 or less the particle size of the nickel oxide. Preferably, the compound is contained 1-5 pts.wt. to the nickel oxide of

100 pts. wt. As the compound, for example, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , CaF_2 , CaS , CaSO_4 , CaSi_2O_5 , CaC_2O_4 , CaWO_4 , SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, BaO , Cu_2O , Ag_2O , $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$, or Y_2O_3 is preferable. Preferably, metal nickel powder or carbon powder is added to the active material mixture as a conductor.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-329937

(43)公開日 平成8年(1996)12月13日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 M 4/32
 4/52
 10/30

識別記号 庁内整理番号

F I
H 0 1 M 4/32
 4/52
 10/30

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-135367

(22)出願日 平成7年(1995)6月1日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 太田 和宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 松田 宏夢

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 林 聖

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

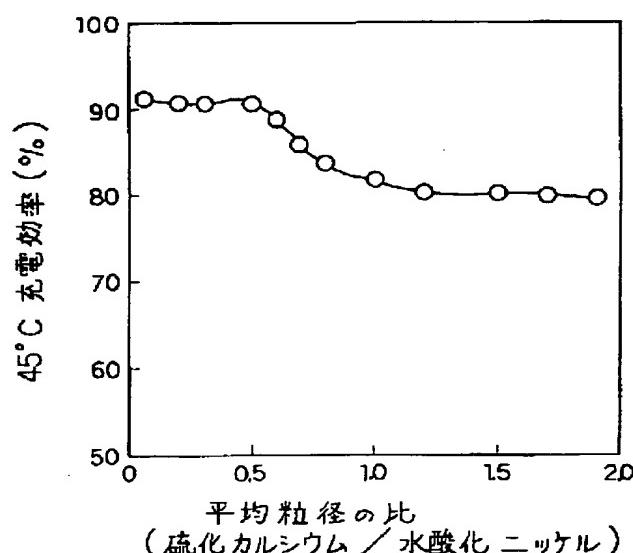
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル正極およびニッケル-水素蓄電池

(57)【要約】

【目的】 幅広い温度雰囲気下で水酸化ニッケルの利用率に優れたアルカリ蓄電池用のニッケル正極を提供する。

【構成】 ニッケル酸化物を主成分とする活物質混合物および導電性支持体からなるペースト式ニッケル正極において、活物質混合物がCa、Sr、Ba、Cu、AgおよびYよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素の化合物の粉末を含有し、前記化合物粉末の平均粒径とニッケル酸化物の平均粒径との比を1/2以下とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ニッケル酸化物を主成分とする活物質混合物および導電性支持体からなるペースト式ニッケル正極であって、前記活物質混合物がCa、Sr、Ba、Cu、AgおよびYよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素の化合物の粉末を含有し、前記化合物の粉末の平均粒径とニッケル酸化物の平均粒径との比が1/2以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項2】前記化合物が Ca(OH)_2 、 CaO 、 CaF_2 、 CaS 、 CaSO_4 、 CaSi_2O_5 、 CaC_2O_4 、 CaWO_4 、 SrCO_3 、 Sr(OH)_2 、 BaO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ および Y_2O_3 よりなる群から選択される請求項1記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項3】前記活物質混合物が、導電性付与材として、金属ニッケル粉末および炭素粉末よりなる群から選択される少なくとも一種を含有している請求項1記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項4】活物質混合物中の前記化合物の粉末の含有割合が、ニッケル酸化物100重量部に対して0.1～5重量部である請求項1記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載のニッケル正極、電気化学的に水素を吸収・放出する水素吸蔵合金からなる負極、セパレータ、アルカリ水溶液からなる電解液、電気を外部に取り出すためのリード部、及び再復帰が可能な安全弁を備えた密閉容器を具備することを特徴とする密閉型ニッケルー水素蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、正極にニッケル酸化物、電解質にアルカリ水溶液を用いるアルカリ蓄電池用のニッケル正極、及びこのニッケル正極を用いた密閉型ニッケルー水素蓄電池の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル機器の高付加価値化及び小型軽量化に伴い高エネルギー密度の二次電池が切望されている。また、電気自動車用の電源として高エネルギー密度の新しい二次電池の開発が要望されている。このような要望に応えるために、ニッケルーカドミウム蓄電池の分野においては、従来の焼結式ニッケル正極を用いた電池の高容量化が進み、また、これより30～60%高容量である発泡メタル式ニッケル正極を用いた高エネルギー密度の電池が開発されている。さらに、ニッケルーカドミウム蓄電池よりも高容量である負極に水素吸蔵合金を用いたニッケルー水素蓄電池が開発されている。この電池は、焼結式ニッケル正極を用いた電池の2倍以上の電池容量を有する。これらの高容量アルカリ蓄電池は、正極のエネルギー密度を向上させるために、焼

結式ニッケル多孔体や90%以上の高多孔度の三次元の発泡ニッケル多孔体、あるいはニッケル繊維多孔体に、水酸化ニッケル粉末を高密度に充填している。その結果、従来の焼結式ニッケル正極のエネルギー密度が400～450mA h/cm³であるのに対して、最近の焼結式ニッケル正極については450～500mA h/cm³まで向上し、発泡メタル式ニッケル正極については550～650mA h/cm³である。

【0003】焼結式ニッケル多孔体、発泡ニッケル多孔体やニッケル繊維多孔体中に水酸化ニッケルを高密度に充填した正極は、常温付近でのエネルギー密度は高いが、高温雰囲気下でのそれが低下するという問題があった。この原因は、高温雰囲気下での充電において、水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに充電される反応と同時に酸素発生反応が起こりやすくなるためである。すなわち、正極での酸素発生過電圧が減少し、水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに充分に充電されず、水酸化ニッケルの利用率が低下することによる。

【0004】この問題を解決するために、以下の方法が提案されている。

(1) 正極中にイットリウム、インジウム、アンチモン、バリウム、カルシウム及びベリリウムの化合物のうち少なくとも一種を添加する方法(特開平5-28992号公報)。

(2) 正極中に面間隔を制御したカーボン粉末とCa、Sr、Ba、Cu、Ag及びYよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素の化合物の粉末を含有させる方法。また、比表面積、平均粒径を制御したニッケル粉末とCa、Sr、Ba、Cu、Ag及びYよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素の化合物の粉末を含有させる方法(特開平7-14578号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来提案されている前記(1)の方法では、ニッケル酸化物を主成分とする活物質を導電性芯材で支持してなるニッケル正極において、活物質にイットリウム、インジウム、アンチモン、バリウム、カルシウム及びベリリウムの化合物のうち少なくとも一種を添加することにより、これらの化合物が活物質であるニッケル酸化物の表面に吸着する。そして

40 高温雰囲気下の充電における水酸化ニッケルの利用率を向上させている。しかし、この方法では、ニッケル酸化物表面に吸着するこれらの化合物の分布状態は不均一であるため、このニッケル正極を用いて密閉型電池を構成した場合には電池特性がばらつくという問題があった。

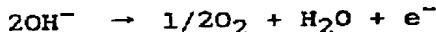
また、従来提案されている前記(2)の方法は、ニッケル酸化物を主成分とする活物質混合物及び導電性支持体からなるペースト式ニッケル正極において、より一層の導電性を付与する面間隔を制御したカーボン粉末、または比表面積、平均粒径を制御したニッケル粉末と、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag及びYよりなる群から選ば

れる少なくとも一種の元素の化合物の粉末を含有させることにより、高温雰囲気下の充電における水酸化ニッケルの利用率を向上させていた。しかし、前記(2)の方法では、導電性を付与するカーボン粉末、またはニッケル粉末を含有しない場合は、高温雰囲気下の充電における水酸化ニッケルの利用率を向上させる効果は小さい。すなわち、カーボン粉末としては面間隔を制御したものの、ニッケル粉末としては比表面積、平均粒径を制御したものと前記元素の化合物を併用しなければ効果は小さい。

【0006】本発明は、このような問題を解決するもので、簡単な構成により常温から高温までの幅広い温度雰囲気下での水酸化ニッケルの利用率に優れたアルカリ蓄電池用のニッケル正極、及びこれを用いた密閉型ニッケル水素蓄電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル正極は、ニッケル酸化物を主成分とする活物質混合物および導電性支持体からなるペースト式ニッケル正極で、活物質混合物がCa、Sr、Ba、Cu、AgおよびYよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素の化合物の粉末を含有し、前記化合物の粉末の平均粒径とニッケル酸化物の平均粒径との比を1/2以下としたものである。ここで、前記化合物としては、Ca(OH)₂、CaO、CaF₂、CaS、CaSO₄、CaSi₂O₅、CaC₂O₄、CaWO₄、SrCO₃、Sr(OH)₂、BaO、Cu₂O、Ag₂O、Y₂(CO₃)₃および*



【0011】これらの構成により、常温から高温までの幅広い温度雰囲気下で水酸化ニッケルの利用率が向上する。しかも、上記に示したようにこれらの化合物は、活物質であるニッケル酸化物の表面に均一に効率良く吸着するため、特性のばらつきはほとんどなく、常に安定した特性が得られる。したがって、添加量は少量であってもその効果を引き出すことが可能である。すなわち、本発明の構成により、幅広い温度範囲で活物質利用率に優れた正極が得られ、さらにこの正極を用いることにより、従来よりも優れた特性を持つ密閉型ニッケルー水素蓄電池が得られることとなる。

【0012】

【実施例】以下、本発明をその実施例により説明する。
[実施例1] 球状水酸化ニッケル粉末（平均粒径10μm）とコバルト粉末と水酸化コバルト粉末と平均粒径が異なる種々の硫化カルシウム粉末（平均粒径0.5～8μm）を重量比で100:7:5:1の割合で秤量した粉末を良く混合した後、混合粉末に水を添加しペースト

*びY₂O₃よりなる群から選択される化合物が好ましい。また、活物質混合物が、さらに導電性付与材として、金属ニッケル粉末および炭素粉末よりなる群から選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。活物質混合物中の前記化合物の粉末の含有割合は、ニッケル酸化物100重量部に対して0.1～5重量部であることがエネルギー密度の観点から好ましい。

【0008】本発明の密閉型ニッケルー水素蓄電池は、上記のニッケル正極、電気化学的に水素を吸収・放出する水素吸蔵合金からなる負極、セパレータ、アルカリ水溶液からなる電解液、電気を外部に取り出すためのリード部、及び再復帰が可能な安全弁を備えた密閉容器を具備する。

【0009】

【作用】Ca、Sr、Ba、Cu、AgおよびYよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素の化合物の粉末を、その平均粒径とニッケル酸化物の平均粒径との比が1/2以下であるように正極中に含有させた場合、これらの化合物は活物質であるニッケル酸化物の表面に均一に吸着する。そして以下の式(1)に示す高温雰囲気下の充電における競争反応である酸素発生の過電圧を増大させる。その結果、式(2)の水酸化ニッケルのオキシ水酸化ニッケルへの充電反応が十分に行われ、高温雰囲気下の正極利用率が向上する。

【0010】

【化1】

状にした。このペーストを支持体である厚さ1.6mm、多孔度95%、面密度600g/m²の発泡ニッケル基板中に充填し、乾燥後、加圧成型し、次いでフッ素樹脂粉末の分散液に浸漬した。この後、再度乾燥し、大きさ90×70mmに切断し、厚さ0.9mm、水酸化ニッケルの充填密度約600mA h/cc、理論容量3.5Ahのニッケル正極を得た。この正極1枚を正極よりも大きな理論容量を持つ公知の水素吸蔵合金負極2枚ではさみ、比重1.30の水酸化カリウム水溶液を電解液として電池（フラッシュセル）を作った。

【0013】これらの電池について、10時間率(0.35A)で15時間充電し、3時間休止後、20℃において5時間率(0.70A)で端子間電圧が1Vになるまで放電する試験を行った。なお、充電は温度20℃および45℃で行い、放電はすべて20℃で行った。図1に硫化カルシウム粉末の平均粒径と水酸化ニッケル粉末の平均粒径との比が異なる種々の正極について、45℃充電効率(20℃充電時の放電容量に対する45℃充電

時の放電容量の割合)と、水酸化ニッケル粉末の平均粒径と硫化カルシウム粉末の平均粒径の比との関係を示す。図1から明らかなように、硫化カルシウム粉末の平均粒径と水酸化ニッケル粉末の平均粒径の比が1/2以下の領域のものを用いた場合、正極の45°C充電効率が高いことがわかる。

【0014】[実施例2] 硫化カルシウムの平均粒径と水酸化ニッケルの平均粒径との比を1/10とし、他は実施例1と同様にして正極を構成した。この正極をaとする。さらに、金属ニッケル粉末を水酸化ニッケル粉末100に対して重量比で3の割合で添加した他は前記と同様の正極をbとする。また、比較例として、硫化カルシウムの平均粒径と水酸化ニッケルの平均粒径との比が4/5のものを用いた他はaと同様の正極をcとする。これらの正極を用いて、上記と同様の方法で電池(フラッシュデッドセル)を構成した。これらの電池について、10時間率(0.35A)で15時間充電し、3時間休止後、20°Cにおいて5時間率(0.70A)で端子間電圧が1Vになるまで放電する試験を行った。なお、充電は温度20°Cおよび45°Cで行い、放電はすべて20°Cで行った。表1に各正極の20°C充電時の放電容量、45°C充電時の放電容量、及び45°C充電効率を示す。

【0015】

【表1】

電極	放電容量(Ah)		45°C充電効率(%)
	20°C充電時	45°C充電時	
a	3.2	2.9	91
b	3.3	3.1	94
c	3.2	2.7	84

【0016】表1から明らかなように、本発明による正極aおよびbは、45°C充電効率が高いことがわかる。次に、これらの各正極と水素吸蔵合金とを用いて密閉型電池を構成した。負極としてラントン含量10%のミッシュメタル(Mm)を用いた水素吸蔵合金(MmNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75})を使用した。この合金に水を加えてペースト状にし、これを支持体である厚さ1.0mm、多孔度93%、面密度600g/m²の発泡ニッケル基板中に充填し、乾燥後、加圧成型した。続いて、大きさ90×70mmに切断し、厚さ0.6mm、充填密度約1280mAh/cc、理論容量4.5Ahの水素吸蔵合金負極を得た。試験用電池には上記の正極10枚と負極を11枚用いた。

【0017】電池構成を以下に示す。図2に示すように、スルフォン化処理をしたポリプロピレン不織布セパ

レータ1を介して、負極2と正極3を積層し、外側に負極がくるように配置した。負極のリードはニッケル製負極端子4に、また正極のリードはニッケル製正極端子(図示しない)にそれぞれスポット溶接により接続した。これらの極板群を厚み3mmのアルリロニトリルースチレン共重合樹脂からなる縦108mm、横69mm、幅18mmのケース5に入れ、比重1.3の水酸化カリウム水溶液からなる電解液を63cc加えた。次に、2気圧で作動する安全弁6を取り付けたアルリロニトリルースチレン共重合樹脂からなる封口板7をケース5にエポキシ樹脂で接着した。その後、正極端子、負極端子を封口板に取り付けた。なお、これら端子取り付け部にはOリング8を装着しナット9で締め付けることにより気密に封じた。こうして、理論容量35Ahの密閉型ニッケルー水素蓄電池を構成した。正極a、b、およびcを用いた蓄電池をそれぞれA、B、およびCとする。

【0018】これらの電池A、B、Cについて10時間率(3.5A)で15時間充電し、3時間休止後、20°Cにおいて5時間率(7A)で端子間電圧が1Vになるまで放電する試験を行った。なお、充電は温度20°Cおよび45°Cで行い、放電はすべて20°Cで行った。表2に、これらの電池の45°C充電効率を示す。

【0019】

【表2】

電池	45°C充電効率(%)
A	90
B	92
C	81

【0020】この結果、電池AおよびBは、45°Cのような高温雰囲気下においても充電効率が優れた特性を示した。これに対して電池Cは、電池A、Bの特性より劣っている。これらの結果から明らかなように、本発明による正極a、bを用いた電池A、Bは、常温から高温までの幅広い温度範囲において優れた特性を示した。上記40の実施例においては、添加する化合物として、硫化カルシウム(CaS)を用いたが、Ca(OH)₂、CaO、CaF₂、CaSO₄、CaSi₂O₅、CaC₂O₄、CaWO₄、SrCO₃、Sr(OH)₂、BaO、Cu₂O、Ag₂O、Y₂(CO₃)₃、Y₂O₃を用いた場合にも同様な効果が得られる。

【0021】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、活物質利用率に優れたアルカリ蓄電池用ニッケル正極、及び密閉型ニッケルー水素蓄電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

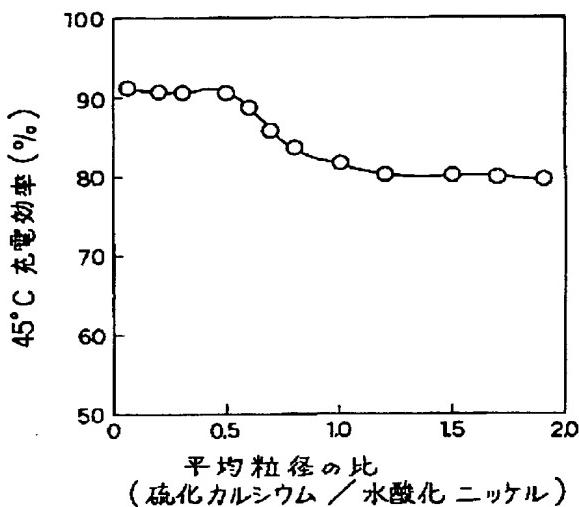
【図1】正極中の硫化カルシウム粉末の平均粒径と水酸化ニッケル粉末の平均粒径の比と、各充電温度における正極利用率との関係を示した図である。

【図2】本発明の実施例における電池の縦断面図である。

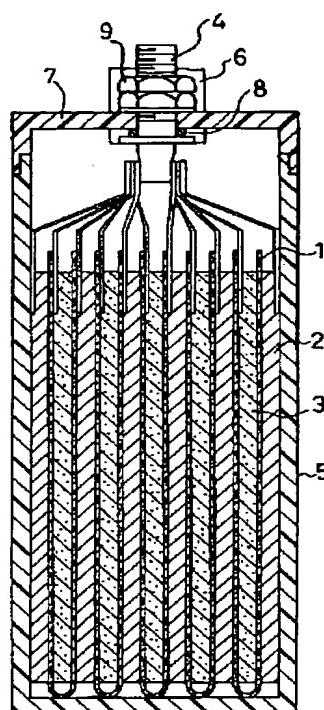
【符号の説明】

- 1 セパレータ
- 2 負極
- 3 正極
- 4 負極端子
- 5 ケース
- 6 安全弁
- 7 封口板
- 8 ○リング
- 9 ナット

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 岡田 行広
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 豊口 ▲吉▼徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内